

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-199714

(43)公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 21/00
9/06
53/02

識別記号

F I
C 0 8 L 21/00
9/06
53/02

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-14808

(22)出願日 平成10年(1998) 1月 8 日

(71)出願人 000003148
東洋ゴム工業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目17番18号
(72)発明者 長谷井 康秀
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(72)発明者 浦野 勉
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(72)発明者 大原 利一郎
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 尾崎 雄三

(54)【発明の名称】 高減衰性ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】特に建築分野において要求される制振性能を有し、かつ0～40℃の温度範囲における制振性能および剛性の温度依存性が小さく、しかも剛性を高くすることが可能なゴム組成物を提供すること。

【解決手段】分子中に少なくとも2つのスチレン系単量体重合体と前記スチレン系単量体重合体の間に1, 2-重合ポリイソプレンを主成分とするポリジエン単位を有するトリブロック共重合体を含む共重合体、及びゴム材料を含み、等価減衰定数(h_{eq})が0.2以上であることを特徴とする高減衰性ゴム組成物とする。ゴム材料としてはポリブタジエンゴムの使用が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも2つのビニル芳香族単量体重合体と前記ビニル芳香族単量体重合体の間にジエン系単量体のビニル重合体を主成分とするジエン重合体を有するトリブロック共重合体、及びゴム材料を含み、等価減衰定数が0.2以上である高減衰性ゴム組成物。

【請求項2】前記トリブロック共重合体は、数平均分子量が30000～300000であり、前記ジエン重合体は数平均分子量が10000～200000、イソブレン、もしくはイソブレンとブタジエンをジエン系単量体の主成分としてビニル重合(1,2-重合と3,4-重合)の含有量が40%以上、そして $\tan \delta$ の主分散ピークが0℃以上であり、前記ビニル芳香族単量体重合単位は数平均分子量が2500～40000である請求項1に記載の高減衰性ゴム組成物。

【請求項3】前記トリブロック共重合体／前記ゴム材料の比率が重量比にて70/30～15/85である請求項1又は2に記載の高減衰性ゴム組成物。

【請求項4】前記ゴム材料がポリブタジエンゴムまたはポリブタジエンゴムと他のジエン系ゴムである請求項1～3のいずれかに記載の高減衰性ゴム組成物。

【請求項5】前記ポリブタジエンゴムが1,2-シジオタクチックポリブタジエンと高シスポリブタジエンの複合体ゴムである請求項4に記載の高減衰性ゴム組成物。

【請求項6】前記ポリブタジエンゴムが未架橋または微架橋である請求項1～5のいずれかに記載の高減衰性ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は衝撃吸収材として使用可能な高減衰性ゴム組成物であって、制振ダンパー、特に高減衰性を有し、建築分野における骨格構造形成材料の衝撃的な変位や振動を吸収する制振ダンパー(粘弾性ダンパー)を構成する素材として好適なゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】建築分野においては、地震や台風等による揺れを吸収して建築物に非常に高い制振構造を付与するために制振ダンパーが開発されつつあり、かかる制振ダンパーに使用される制振材料としては、以下の材料が知られている。

(1) ポリサルファイド変成エポキシ重合体(特開平6-49923号公報、特開平6-49924号公報)

(2) スチレン-ブタジエン-スチレン型熱可塑性樹脂を配合した改質アスファルト(特開平7-197969号公報)

(3) 微架橋ゴム材料(特開平2-66331号公報)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】建築材料において安定

した減衰性を有する制振ダンパーに使用される制振材料に対しては、骨格構造形成材料の衝撃的な変位や振動を吸収する作用を発揮させるために高い減衰性が要求される他に、環境条件を考慮して0℃～40℃の範囲における減衰性および剛性の温度依存性が小さいことが要求される。

【0004】通常、ゴム材料(未加硫ゴム)は室温付近である程度の減衰性を有するものではあるが、特に減衰性を高めようとするとき剛性が低下し、制振ダンパーを製作することは可能ではあるが、小型に設計することは難しくなるという課題がある。これに対し、剛性を高めると減衰性が低下するという問題が生じる。

【0005】従来技術においては、上述の(1)ポリサルファイド変成エポキシ重合体に関する公知技術特開平6-49923号公報、特開平6-49924号公報には、 $\tan \delta$ にて減衰特性が記載されているが、剛性の温度依存性については何ら開示されていない。

【0006】また(2)改質アスファルトは減衰性、剛性の温度依存性が大きく、満足できるものではなく、

(3)微架橋ゴム材料はそれのみの使用では未加硫ゴムと同様の問題を有するとともに加工が困難であるという問題を有する。

【0007】本発明の目的は、特に建築分野において要求される制振性能を有し、かつ0～40℃の温度範囲における制振性能および剛性の温度依存性が小さく、しかも剛性を高くすることが可能なゴム組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための本発明は、分子中に少なくとも2つのビニル芳香族単量体重合体と前記ビニル芳香族単量体重合体の間にジエン系単量体のビニル重合体を主成分とするジエン重合体を有するトリブロック共重合体、及びゴム材料を含み、等価減衰定数(h_{eq})が0.2以上であることを特徴とする高減衰性ゴム組成物である。

【0009】一般的にゴム材料は、上述のようにそれ自体がある程度の制振性能を有するものであるが、高い減衰性を有するものは流動性も有するために室温付近で静置すると流動変形、いわゆるコールドフローを起こし、そのままでは制振材として使用することは困難である。逆にコールドフローを防止しようとして剛性を高めると制振性が低下する。

【0010】本発明はゴム材料に分子中に少なくとも2つのビニル芳香族単量体重合単位と前記ビニル芳香族単量体重合体の間にジエン系単量体のビニル重合体を主成分とするジエン重合体を有するトリブロック共重合体を混合することにより剛性を必要なレベルに調整すると共に高い振動の減衰性、即ち優れた制振性能を有し、しかも制振性能の温度依存性が小さいゴム組成物とすることに成功したものである。またトリブロック共重合体の使

用により従来の微架橋ゴムよりも加工性においても改善されたものとなる。

【0011】トリブロック共重合体はビニル芳香族単量体の重合体をハードブロックとし、ジエン系単量体のビニル重合体を主成分とするジエン重合体をソフトブロックとし、ハードブロック-ソフトブロック-ハードブロックのトリブロック共重合体を含むものであり、ハードブロック-ソフトブロック-ハードブロック-ソフトブロック、ハードブロック-ソフトブロック-ハードブロック-ソフトブロック-ハードブロックのような構造を含むものであってもよい。

【0012】本発明における「ビニル重合」とは、イソプレンやブタジエンのような共役二重結合を有するジエン系単量体が1, 2-結合、3, 4-結合の少なくとも一方により結合して重合していることを示したものである。

【0013】等価減衰定数 (heq) が0.2以上であることによって必要な制振性が発揮される。heqは好ましくは0.3以上であり、さらに好ましくは0.4以上である。なお等価剛性 (K_{eq}) の0~40℃における温度依存性は、heqが0.2以上である従来のガラス転移温度が高い材料を用いた制振材ではK_{eq} (0℃) / K_{eq} (20℃) 比を10以下にすることは困難であったが、本発明のゴム材料はK_{eq} (0℃) / K_{eq} (20℃) 比は3以下まで低下させることができ、温度依存性が小さいものである。

【0014】前記トリブロック共重合体は、数平均分子量が30000~300000であり、前記ジエン重合体は数平均分子量が10000~200000、1, 2-重合と3, 4-重合含有量が40%以上、そしてtan δの主分散ピークが0℃以上であり、前記ビニル芳香族単量体重合体は数平均分子量が2500~4000であることが好適である。

【0015】前記トリブロック共重合体の数平均分子量が30000未満の場合には本発明のゴム組成物の剛性が十分でなくなり、また300000を越えると熔融粘度が上昇し、加工性が低下して好ましくない。特性、加工性を考慮すると80000~250000の範囲であることが特に好ましい。

【0016】前記ジエン重合体が構成するソフトブロックの数平均分子量が10000未満の場合には弾性が十分に発揮されず、200000を越えると熔融粘度が高くなり好ましくない。

【0017】ジエン系単量体のビニル重合 (ブタジエンにあっては1, 2-重合、イソプレン等にあっては1, 2-もしくは3, 4-重合) は40%以上が好ましく、40%未満では0℃以上で減衰性が高くなる。このビニル重合の割合は高くてもよいが、現実的には100%品は製造が困難である。

【0018】また前記ビニル芳香族単量体重合体が構成

するハードブロックの数平均分子量が2500未満の場合にはブロック共重合体の制振性能が低下し、またこの数平均分子量が40000を越えると硬度が高くなりすぎて、いずれもゴム組成物の減衰性が十分でなくなる。

【0019】tan δの主分散ピークが0℃未満の場合には0~40℃における減衰性能が低下する。tan δの主分散ピークは0~40℃の範囲にあることが好適である。

【0020】トリブロック共重合体中のビニル芳香族単量体重合体が構成するハードブロックは5重量%~50重量%であることが特性上好ましい。

【0021】本発明におけるトリブロック共重合体/ゴム材料の比率が重量比にて70/30~15/85であることが好適である。

【0022】ゴム材料が30以下になると制振性が十分発揮されなくなり、85以上ではコールドフローが問題となる。特に60/40~20/80の範囲がバランスのよい特性を有する制振材が得られ、好適である。

【0023】前記ゴム材料はポリブタジエンゴムまたはポリブタジエンゴムと他のジエン系ゴムであることが好ましい。ポリブタジエンゴムは特に0~40℃にて高い減衰性を有しているゴム材料であり、ポリブタジエンゴムに他のゴム材料をブレンドしてもその高い減衰性が発揮される。

【0024】本発明の高減衰性ゴム材料においては、前記ポリブタジエンゴムは1, 2-シジジオタクチックポリブタジエンと高シスポリブタジエンの複合体ゴムであることが特に好適である。かかるゴム材料は通常のポリブタジエンゴムよりさらに優れた減衰性を示す。

【0025】前記ポリブタジエンゴムは未架橋または微架橋であることも好適な態様である。ここにいう微架橋とは一般的なゴム材料の架橋における架橋剤の70%以下、好ましくは50%以下の架橋剤による架橋である。2種以上のゴム材料を使用した場合には、そのうちの1種について架橋したものであってもよい。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明において使用するトリブロック共重合体のハードブロックを構成するビニル芳香族単量体としてはスチレン、ベンゼン環アルキル基置換スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-(フェニルブチル)スチレン、2-エチル4-ベンジルスチレン等が使用される。

【0027】また前記トリブロック重合体のソフトブロックはイソプレン、もしくはイソプレンとブタジエンを構成単量体とするものであるが、本発明の目的に適合する限り1, 4-重合したジエン系単量体や他の単量体が共重合されていてもかまわない。

【0028】本発明において使用するゴム材料は一般的に使用されるゴム材料は特に限定無く使用することができ、ニトリルゴム (NBR)、スチレンブタジエンゴム

(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、クロロブレンゴム(CR)等のジエン系ゴム、エチレンプロピレンゴム(EPR、EPDM)、ブチルゴム(IIR)等のオレフィン系ゴム、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)等のハロゲン化ブチルゴム、その他ポリウレタンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等を含めた合成ゴム類、天然ゴム等が例示され、単独でもしくは2種以上が混合されて使用される。

【0029】特に上記のゴム材料の中でもポリブタジエンゴム、または1, 2-シンジオタクチックポリブタジエンと高シスポリブタジエンの複合体ゴムの使用が好適である。

【0030】本発明のゴム材料には、必要に応じて各種の添加剤を添加、混合することも好ましい態様である。かかる添加剤としては、酸化防止剤、ワックス、着色剤、充填剤、可塑剤やプロセスオイル等の軟化剤、粘着付与剤等が例示される。

【0031】上記の充填剤としては以下のものが例示される。

・粉体：アルミニウム粉末等の金属粉、ケイ砂、ハードクレイ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機粉末、デンブロンやポリスチレン粉末等の有機粉末。

・短繊維：ガラス繊維(ミルドファイバー)、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウィスカー等のウィスカー。

・その他：カーボンブラック、マイカ等。

上述の充填剤は単独で、もしくは2種以上が混合して使用される。またこれらの充填剤は必要に応じてプライマー処理、各種のカップリング剤処理等の表面処理を行って添加することも好ましい態様である。

【0032】軟化剤としてはフタル酸ジオクチル(DOP)、セバシン酸ジオクチル等のジカルボン酸エステル類、リン酸エステル類等が例示される可塑剤、並びにアロマティック系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイルに分類されるプロセスオイルが例示される。これらの軟化剤のうち可塑剤は主としてNBRやポリウレタンゴム等の極性の高いゴム材料の軟化剤として使用され、プロセスオイルは主として天然ゴムやEPDM等を使用されるが、特に限定されるものではなく、また2種以上を併用してもかまわない。

【0033】本発明のゴム組成物において、ゴム材料を微架橋するために使用される架橋剤は一般的にゴムの架橋に使用される架橋剤は特に限定無く使用可能である。イオウ架橋においてはイオウ、加硫促進剤が使用され、過酸化合物架橋においてはジクミルパーオキサイド、MEKパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機

過酸化合物が使用される。またIIRについてはフェノール樹脂やベンゾキノキシム等のオキシム化合物が、CRなどについては酸化亜鉛や酸化マグネシウム等の金属酸化物、チオ尿素等が使用される。

【0034】上記の架橋方法以外に電子線等の放射線を使用して架橋することも可能である。

【0035】本発明において等価減衰定数(heq)とは、建築物に使用される免振装置の減衰特性を示すために使用される数値であり、免振装置について有効設計変位 u_{Be} の変位を与えてヒステリシス曲線を測定し、その結果に基づいて計算されるものである。図1に基づいて説明すると、heqは以下の式(数1)にて計算される数値であり、heqが0.2未満の場合には十分な減衰性能が得られない。

【0036】 $heq = \Delta W / 2\pi W$

W：免振装置の弾性エネルギー(図1において示される三角形の面積。単位は $t \cdot f \cdot m$)

ΔW ：免振装置が吸収するエネルギーの合計(図1において示されるヒステリシス曲線の面積。単位は $t \cdot f \cdot m$)

【0037】制振材の剛性の指標である等価剛性(Keq)は、同じ図1に示された、原点と(水平荷重Q, 有効設計変位 u_{Be})を結ぶ直線の勾配である。

【0038】本発明のゴム組成物はゴムの技術分野において使用される混合ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の混合装置を使用して混練、製造される。この際に必要に応じて加熱することは自由である。

【0039】本発明の高減衰性ゴム材料を使用した制振ダンパーは公知の構造を有するダンパーには特に限定無く使用することが可能であり、2重円筒タイプ、剪断タイプ(いずれも特開平7-197969号公報、図1、2に例示されている。)等の構造のダンパーに使用することができる。

【0040】本発明の制振材たる高減衰性ゴム組成物は上述の制振ダンパーにおいて単独の制振材層として使用してもよく、他の制振材料と複層構造として使用してもよい。鋼管や鋼板等の支持部材との接着に際しては適切な接着剤を使用することも好適な態様である。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例を実験例に基づいて説明する。

(実施例)表2に記載した配合に基づいてゴム組成物を作成した。混合はバンバリーミキサーBB-2型

(株)神戸製鋼所製)を使用して行った。なお表2に記載した原材料のうち、商品名にて記載したものの内容については表1に示した。

【0042】

【表1】

原料品名	メーカー	
ハイブラーVS-1	クラレ	ポリスチレン/1, 2-重合ポリイソプレントリブロック共重合体
TR2825	日本合成ゴム	ポリスチレン/ポリブタジエン (SBS) 熱可塑性エラストマー
VCR-617	宇部興産	高シスBR/1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン複合体

【0043】

【表2】

原材料	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
ハイブラーVS-1	30	20	35	35	55	40		10	70		20
TR2825										45	
BR	70	65	40		45	60	80	40	20	55	60
VCR-617				60							
SBR		15	25				20	50			20
Br-IIR				5					10		
カーボンブラック		20	10		25						70
ハードクレー						30					
アロマティック系オイル						5					35
酸化亜鉛											3
ステアリン酸											2
イオウ											1.5
加硫促進剤CZ											1

(注) 単位: 重量部

【0044】(比較例)表2に実施例と併せて記載した配合に基づいて、実施例1と同様にゴム組成物を作成した。配合の表示は重量部であり、ゴム成分の合計を100重量部として表記した。

【0045】(試験サンプルの作成)評価に使用するサンプルは幅50mm、長さ120mm、厚さ2.5mmの鋼材を2枚使用し、図2に示した側面形状であって、ゴム組成物部分の形状が50mm×50mm×5mm(t)となるように加工した。このような加工は、所定の金型内に表面を清浄化した鋼材を使用し、混合後、シート状に成形したゴム組成物を前記鋼材に挟み込むよう

にセットし、プレスにより加熱・加圧することにより容易に行うことができる。試験サンプルの側面図は図2に示した。

【0046】(評価)評価は、測定装置サーボバルサ(株)島津製作所製)を使用し、周波数0.2Hz、剪断歪み100%の剪断変形を与えた際のヒステリシス曲線に基づいて行った。温度制御は恒温槽により行った。

【0047】

【表3】

		実施例						比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
等価減衰係数 (h_{eq})	0℃	0.42	0.40	0.39	0.42	0.33	0.38	0.42	0.35	0.33	0.20	0.14
	20℃	0.40	0.36	0.33	0.42	0.33	0.38	0.36	0.27	0.28	0.19	0.09
	40℃	0.35	0.32	0.28	0.35	0.24	0.31	0.33	0.20	0.18	0.18	0.07
h_{eq} 比 (0℃/20℃)		1.1	1.1	1.2	1.0	1.0	1.0	1.2	1.3	1.2	1.1	1.6
等価剛性 (K_{eq})	0℃	165	216	313	242	621	327	155	314	985	194	354
	20℃	96	108	121	115	207	133	61	71	179	129	236
	40℃	69	75	72	81	104	80	28	33	90	92	189
K_{eq} 比 (0℃/20℃)		1.7	2.0	2.6	2.1	3.0	2.5	2.5	4.4	5.5	1.5	1.5

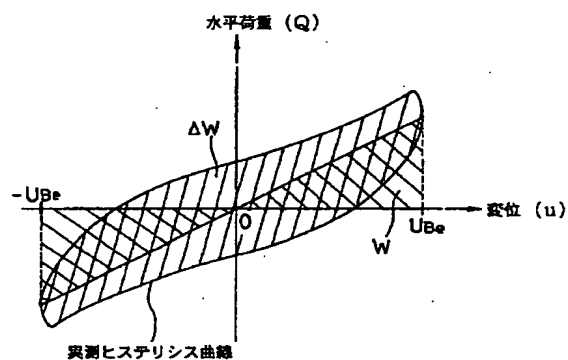
【0048】表3の結果より、本発明のゴム組成物は h_{eq} の値が大きく、温度依存性は小さく、かつ室温付近の剛性も高く、その温度依存性も小さい優れた制振特性を有するものであることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ヒステリシス曲線測定結果より等価減衰定数および等価剛性を計算する方法を示した図。

【図2】ヒステリシスを測定するために使用した評価試料の側面を示した図。

【図1】



【図2】

